

AQUEOUS WATER AND OIL REPELLENT COMPOSITION

Patent number:	JP2001131537	Also published as:	JP2001131537 (A)
Publication date:	2001-05-15		
Inventor:	SUGIMOTO SHUICHIRO		
Applicant:	ASAHI GLASS CO LTD		
Classification:			
- international:	C09K3/18		
- european:			
Application number:	JP19990309968		
Priority number(s):	19991029		

Abstract of JP2001131537

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of forming the surface of treated product having high water and oil repellent performance, capable of readily carrying out resin coating and excellent in adhesive strength of tape, sticker, etc.

SOLUTION: This aqueous water and oil repellent composition is characterized in that dynamic surface tension measured under the following conditions is ≥ 55 mN/m in maximum foaming pressure method. Diluted medium: ion exchange water; solid content concentration: 1.0 wt.%; measured time interval/foam generating interval: 1,000 mm second; gas for generating foam: dried air; measuring temperature: 25 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-131537

(P 2001-131537 A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001. 5. 15)

(51) Int. Cl.⁷

C 0 9 K

3/18

識別記号

1 0 2

F I

C 0 9 K

3/18

1 0 2

テマコード (参考)

4H020

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 O L

(全 1 3 頁)

(21) 出願番号

特願平11-309968

(22) 出願日

平成11年10月29日 (1999. 10. 29)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 杉本 修一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

Fターム (参考) 4H020 BA13

(54) 【発明の名称】 水系撥水撥油剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 撥水撥油性能が高く、樹脂コーティングがしやすく、テープやワッペン等の接着強度に優れた処理物表面を形成しうる組成物の提供。

【解決手段】 最大泡圧法において、下記条件で測定した動的表面張力が55ミリN/m以上である水系撥水撥油剤組成物。希釈媒体はイオン交換水、固形分濃度は1.0質量%、測定時間間隔/気泡発生間隔は1000ミリ秒、気泡発生用ガスは乾燥空気、測定温度は25℃。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記条件で測定した動的表面張力が55ミリN/m以上であることを特徴とする水系撥水撥油剤組成物。

測定方法：最大泡圧法。

希釈媒体：イオン交換水。

撥水撥油剤固形分濃度：1.0質量%。

測定時間間隔／気泡発生間隔：1000ミリ秒／気泡発生間隔。

気泡発生用ガス：乾燥空気。

測定温度：25℃。

【請求項2】動的表面張力が65ミリN/m以上である請求項1に記載の水系撥水撥油剤組成物。

【請求項3】共重合体（A）、界面活性剤（B）、および水系媒体（C）を必須とする請求項1または2に記載の水系撥水撥油剤組成物。

【請求項4】共重合体（A）が、ポリフルオロアルキル基を有する重合性単量体（a¹）の重合単位と、該重合性単量体（a¹）以外の重合性単量体（a²）の重合単位を含む共重合体である請求項3に記載の水系撥水撥油剤組成物。

【請求項5】ポリフルオロアルキル基を有する重合性単量体（a¹）が、ポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートである請求項4に記載の水系撥水撥油剤組成物。

【請求項6】重合性単量体（a²）の一部または全部が、脂肪族炭化水素基と重合性不飽和基とを有する重合性単量体および／またはハロゲン化ビニルである請求項4または5に記載の水系撥水撥油剤組成物。

【請求項7】共重合体（A）中の重合性単量体（a¹）の重合単位の割合が、50～80質量%である請求項4、5、または6に記載の水系撥水撥油剤組成物。

【請求項8】界面活性剤（B）の一部または全部が、ノニオン性界面活性剤である請求項3～7のいずれかに記載の水系撥水撥油剤組成物。

【請求項9】水系媒体（C）が、水のみからなる媒体、または、水と水溶性有機溶剤からなる媒体である請求項3～8のいずれかに記載の水系撥水撥油剤組成物。

【請求項10】請求項1～9のいずれかに記載の水系撥水撥油剤組成物で処理された処理物。

【請求項11】請求項1～9のいずれかに記載の水系撥水撥油剤組成物で処理された繊維、紙、または革。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系撥水撥油剤組成物、および該組成物で処理された処理物に関する。本発明の組成物で処理された処理物の表面には、優れた撥水性と撥油性が付与される。さらに、該処理物の表面は容易に樹脂コーティングができ、ワッペン等の接着体を付着することもできる。

【0002】

【従来の技術】ポリフルオロアルキル基（以下、R^f基という。）を有する重合性単量体の重合単位を有する重合体を水系溶媒中に分散させた水系撥水撥油剤組成物を繊維に処理して、繊維表面に撥水撥油性等の機能を付与する技術は知られている。そして近年、撥水撥油性を要求される様々な基材が該水系撥水撥油剤組成物により処理されている。

【0003】さらに、他の性質の付与や性能の向上を目的として、処理後の処理物表面をアクリル樹脂やウレタン樹脂等でコーティング処理して透湿性や防水性等の機能を付与したり、縫製後の縫い目などの継ぎ目の目止め処理として粘着テープやホットメルト型の接着テープの接着が行われる場合がある。また、処理物表面の意匠性を向上させるために、顔料プリントやワッペン接着等を行う場合もある。

【0004】しかし、従来の組成物で処理された表面は、フッ素原子により低表面エネルギー、非接着性、および非粘着性になっていることから、処理物表面をコーティング樹脂でコーティングしにくい問題や、粘着テープ、プリント、またはワッペン等が剥がれやすい問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この問題を解決するために、アルキル（メタ）アクリレート（たとえば、ブチル（メタ）アクリレートや2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等）と、R^f基を有する（メタ）アクリレートとの共重合体を含む水系撥水撥油剤組成物が提案されている。しかし、接着性を向上させる目的で共重合体中のアルキル（メタ）アクリレートの共重合率を増加させると、表面にタック性が現れる問題があった。

【0006】また、他の撥水撥油剤組成物を種々検討したが、撥水撥油性能が高く、他の樹脂をコーティングしやすく、低い剥離性と高い粘着性とを処理物表面に付与できる組成物は見つからなかった。すなわち、従来の組成物では、処理物表面に、アクリル樹脂やウレタン樹脂のコーティング樹脂を処理しようとしても処理しにくく、粘着テープ、ホットメルト型接着テープ、ワッペン等が付着しにくく、付着しても十分な接着強度が発揮されない問題があった。

【0007】本発明は、処理物表面に十分な撥水撥油性を付与し、かつ、タック等の発生がなく、樹脂コーティングやテープの接着に対して優れた接着強度も付与する水系撥水撥油剤組成物の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定の動的表面張力（Dynamic Surface Tension）を有する水系撥水撥油剤組成物が上記問題を解決することを見い出した。すなわち本発明は、下記測定条件で測定した動的表面張力が55ミリN/m以上で

あることを特徴とする水系撥水撥油剤組成物を提供する。

測定方法：最大泡圧法。

希釈媒体：イオン交換水。

撥水撥油剤固形分濃度：1.0質量%。

測定時間間隔／気泡発生間隔：1000ミリ秒／気泡発生間隔。

気泡発生用ガス：乾燥空気。

測定温度：25℃。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における動的表面張力とは、最大泡圧法 (Maximum Bubble Pressure Method)、または、バブルプレッシャー差圧法 (Differential Maximum Bubble Pressure Method) 等の方法により測定された値であり、動きのある気液界面の表面張力をいう。動的表面張力は一般には表面張力の時間変化を示す値として用いられている。

【0010】動的表面張力については、多数の文献にその原理や測定方法や測定例が報告されている (J. Chem. Soc., 121, 858 (1922)。J. Colloid and Interface Sci., 154, 51 (1992)。J. Colloid and Interface Sci., 166, 6 (1994)。Colloid and Polymer Sci., 272, 731 (1994))。また、最近では専用の測定機器も一般に販売されている。

【0011】動的表面張力を応用した例としては、界面活性剤を含む洗浄剤の洗浄時の表面張力の挙動追跡を行った例、界面活性剤を用いるウレタンの発泡性を評価した例 (J. Colloid and Interface Sci. 199, 140 (1998)) が知られている。

【0012】本発明者らは、粘着性および剥離性の優劣に関係する撥水撥油剤組成物の要因を検討した結果、思いがけずこの動的表面張力と、粘着性および剥離性との間に相関関係があることを見出した。さらに、特定条件下で測定した動的表面張力が55ミリN/m以上、好ましくは65ミリN/m以上である場合に、撥水性、撥油性、粘着性、および剥離性の全てにおいて、優れた組成物が提供されることを見出した。

【0013】動的表面張力の値は、組成物の希釈媒体の種類、固形分濃度、測定原理、気泡発生間隔、気泡ガス種類、測定温度により変化する。本発明における動的表面張力は、これらの値を一定にした下記測定条件下で測定された値である。

【0014】すなわち、動的表面張力の測定方法は、最大泡圧法 (差圧法) による。最大泡圧法 (差圧法) とは「J. Colloid and Interface Sci., 154, 51 (1992)」などに詳細な記

載があるが、基本的には2本のキャピラリチューブを用い、一方のキャピラリチューブを通して、ある深さの液体中に気泡を導入したときの最大圧力を測定し、もう一方のキャピラリチューブでは、その深さでの静的な圧力を測定する。そして両者の差から表面張力を求める方法である。

【0015】動的表面張力の測定においては、本発明の組成物をイオン交換水で固形分濃度を1.0質量%に調整する。ここで固形分濃度とは、該測定対象となる組成物を液状物質がなくなるまで乾燥させた後に残留する固体の濃度である。測定時の測定時間間隔／気泡発生間隔は1000ミリ秒／気泡発生間隔である。測定時間間隔／気泡発生間隔は、バブルレートとも呼ばれる。気泡発生用ガスは乾燥空気であり、通常は酸素と窒素とを混合して得た人工的な空気を用いる。また、測定温度は25℃である。

【0016】本発明の組成物は、上記測定条件で測定した動的表面張力の値が55ミリN/m (ミリN/mとは、ミリニュートン／メートルのこと。) 以上である組成物である。動的表面張力値は120ミリN/m以下が好ましく、特に100ミリN/m以下が本発明の組成物の性能の点から好ましい。組成物中の動的表面張力を変動させる要因としては、組成物中に含まれる成分の種類、成分の組み合わせ、各成分の量、が挙げられる。本発明の撥水撥油剤組成物中に含まれる成分としては、水系媒体 (C) を必須とするものであれば特に限定されない。

【0017】水系媒体 (C) としては、水を含む媒体であればよく、水のみからなる媒体、または、水と水溶性有機溶剤からなる媒体であるのが好ましい。水溶性有機溶剤としては、エステル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、またはエーテル系有機溶剤等の有機溶剤であって水溶性である有機溶剤が好ましい。水と水溶性有機溶剤の比率は特に限定されず、水に対して1～50質量%が好ましい。

【0018】水溶性有機溶剤の具体例としては、アセトン、エチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ (n-) ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジ (n-) ブチルエーテル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、エチレングリコールモノ (t-) ブチルエーテル、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコ

ル等が挙げられる。

【0019】さらに、水溶性有機溶剤としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ（n-）ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールが好ましい。

【0020】本発明の組成物は、水系媒体（C）とともに、共重合体（A）および界面活性剤（B）を含むのが好ましい。共重合体（A）としては、含フッ素共重合体が好ましく、R^f基を有する重合性単量体（a¹）の重合単位と、該重合性単量体（a¹）以外の重合性単量体（a²）の重合単位を含む共重合体であるのがより好ましい。

【0021】ここで、R^f基とは、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。R^f基の炭素数は2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。R^f基の炭素数が少ないと撥水性能および撥油性能が低下する傾向があり、炭素数が多いと共重合体（A）が常温で固体となり、昇華性も大きくなり、取扱いが困難になるおそれがある。

【0022】R^f基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、特に直鎖構造が好ましい。R^f基が分岐構造の基である場合には、分岐部分がR^f基の末端部分に存在し、かつ、炭素数1～4程度の短鎖であるのが好ましい。R^f基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。また、R^f基中の炭素-炭素結合間には、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入されていてもよい。R^f基の末端部分の構造としては、-CF₂CF₃、-CF（CF₃）₂、-CF₂H、-CFH₂、-CF₂Cl等が挙げられ、-CF₂CF₃が好ましい。

【0023】R^f基中のフッ素原子の数は、[(R^f基中のフッ素原子数)/(R^f基と同一炭素数の対応するアルキル基に含まれる水素原子数)]×100(%)で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。

【0024】さらにR^f基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基（すなわちペルフルオロアルキル基）、またはペルフルオロアルキル基を末端部分に有する基が好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数は、2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。

【0025】R^f基の具体例としては、以下の基が挙げられる。

C₄F₉-[F（CF₂）₄-、（CF₃）₂CF CF₂-、（CF₃）₃C-、またはCF₃CF₂CF（CF₃）-

等。]、C₆F₁₁-[たとえばF（CF₂）₆-、C₆F

13-[たとえばF（CF₂）₆-]、C₇F₁₅-[たとえばF（CF₂）₇-]、C₈F₁₇-[たとえばF（CF₂）₈-]、C₉F₁₉-[たとえばF（CF₂）₉-]、C₁₀F₂₁-[たとえばF（CF₂）₁₀-]、C₁₂F₂₅-[たとえばF（CF₂）₁₂-]、C₁₄F₂₉-[たとえばF（CF₂）₁₄-]、C₁₆F₃₃-[たとえばF（CF₂）₁₆-]、H（CF₂）_j-（ここで、jは1～15の整数）、Cl（CF₂）_k-（ここで、kは1～15の整数）、（CF₃）₂CF（CF₂）_h-（ここで、hは1～14の整数）等。

【0026】R^f基は、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入された基であってもよい。R^f基を有する重合性単量体は、R^f基を有するアクリレートまたはR^f基を有するメタアクリレート（以下これらを総称してR^f基を有する（メタ）アクリレートと記す。）であるのが好ましい。なお、本明細書においては、アクリレートとメタアクリレートとを総称して（メタ）アクリレートと記す。（メタ）アクリルアミド等の記載も同様である。

【0027】R^f基を有する（メタ）アクリレートとは、R^f基が（メタ）アクリレートのアルコール残基部分に存在する化合物をいう。R^f基を有する（メタ）アクリレートとしては、下式a¹¹で表される化合物が好ましい。ただし、式a¹¹中のR^fはR^f基、Qは2価有機基、R¹は水素原子またはメチル基を示す。

【0028】

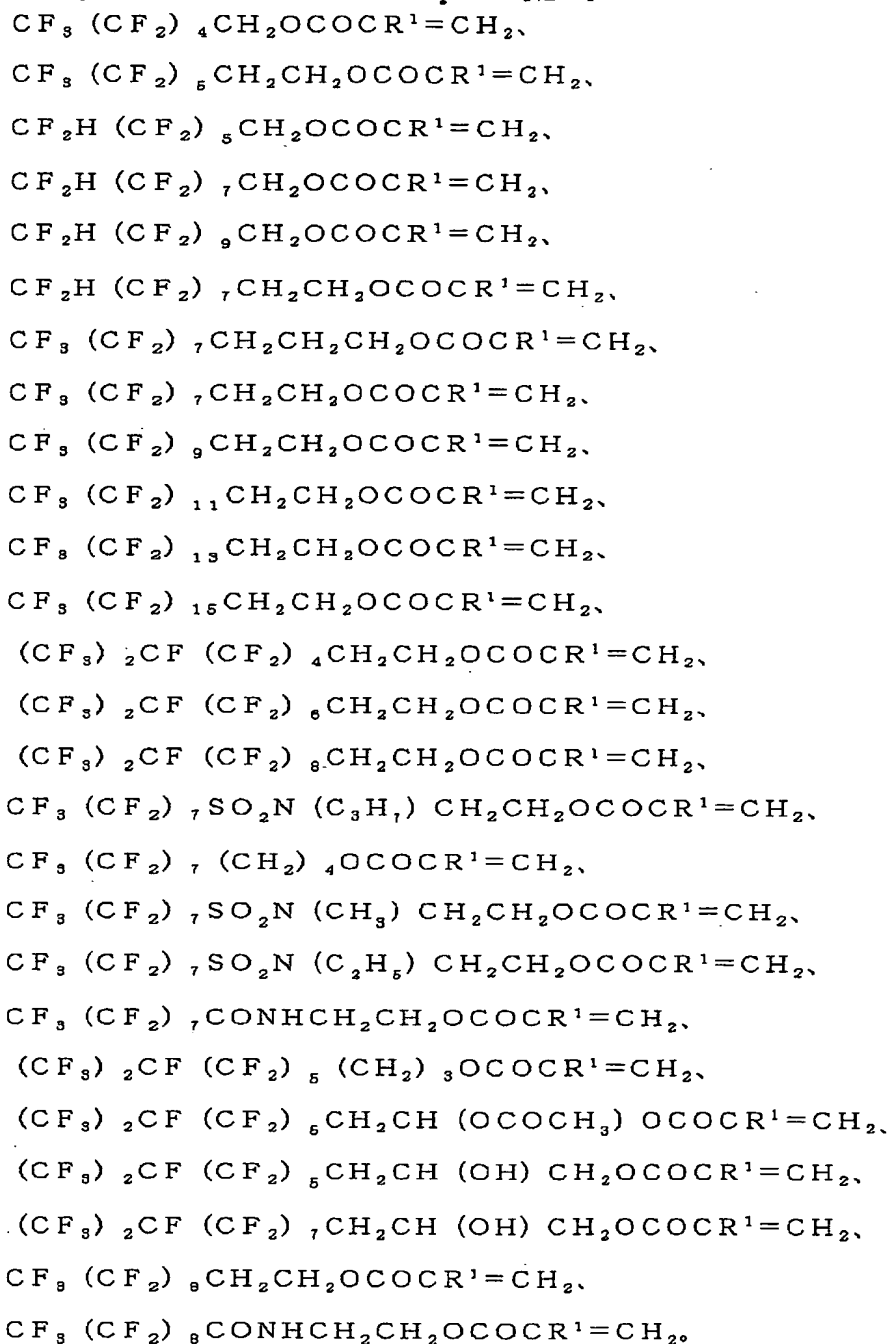
R^f-Q-OCOCR¹=CH₂・・・式a¹¹

式a¹¹におけるR^f基は、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子を含まないR^f基が好ましく、特にペルフルオロアルキル基が好ましく、とりわけF（CF₂）_n-（ただし、nは1～16の整数であり、4～16の整数が好ましく、特に6～12の整数が好ましい。）で表される直鎖構造のペルフルオロアルキル基が好ましい。

【0029】式a¹¹におけるQとしては、-（CH₂）_{p+q}-、-（CH₂）_pCONH（CH₂）_q-、-（CH₂）_pOCONH（CH₂）_q-、-（CH₂）_pSO₂NR²（CH₂）_q-、-（CH₂）_pNHCONH（CH₂）_q-、-（CH₂）_pCH（OH）-（CH₂）_q-等が好ましい。ただし、R²は水素原子またはアルキル基を示す。また、pおよびqは0以上の整数を示し、p+qは1～22の整数である。これらのうち、Qが-（CH₂）_{p+q}-、-（CH₂）_pCONH（CH₂）_q-、-（CH₂）_pSO₂NR²（CH₂）_q-であり、かつ、qが2以上の整数、p+qが2～6である場合が好ましく、特に、p+qが2～6である場合の-（CH₂）_{p+q}-、すなわち、エチレン基～ヘキサメチレン基が好ましい。また、式a¹¹中のQと結合するR^fの炭素原子には、フッ素原子が結合しているのが好ましい。

【0030】R^f基を有する（メタ）アクリレートとし

ては、下記化合物が挙げられる。ただし、 R^1 は水素原子またはメチル基を示す。 * 【0031】



【0032】 R^f 基を有する(メタ)アクリレートの重合単位の種類は、共重合体(A)中に1種であっても2種以上であってもよい。 R^f 基を有する(メタ)アクリレートの重合単位が2種以上である場合には、炭素数の異なる R^f 基を有する(メタ)アクリレートの重合単位であるのが好ましい。共重合体(A)中の R^f 基を有する重合性単量体(a^1)の重合単位の割合は、50~80質量%であるのが好ましく、特に55~75質量%であるのが、撥水撥油性能の点から好ましい。

【0033】共重合体(A)は、 R^f 基を有する重合性単量体(a^1)の重合単位とともに、該重合性単量体(a^1)以外の重合性単量体(a^2)の重合単位を含む重合体であるのが好ましい。

【0034】重合性単量体(a^2)としては、 R^f 基を有しない重合性単量体であるのが好ましく、たとえば、エチレン、ハロゲン化エチレン、脂肪族炭化水素基と重合性不飽和基とを有する重合性単量体、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換された脂肪族炭化水素基(以下、ハ

ロゲン化脂肪族炭化水素基という)と重合性不飽和基を有する重合性単量体、芳香族炭化水素基と重合性不飽和基とを有する重合性単量体、重合性不飽和基を2個有する重合性単量体等が挙げられる。

【0035】重合性単量体(a²)におけるハロゲン化脂肪族炭化水素基と重合性不飽和基を有する重合性単量体としては、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子で置換された脂肪族炭化水素基と、重合性不飽和基とを有する化合物が好ましい。

【0036】芳香族炭化水素基と重合性不飽和基とを有する重合性単量体としては、フェニル基または置換フェニル基と重合性不飽和基を有する単量体が好ましく、特にフェニル基を有する(メタ)アクリレート、置換フェニル基を有する(メタ)アクリレート、スチレン類が好ましく、とりわけフェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートまたはスチレンが好ましい。

【0037】重合性不飽和基を2個有する単量体としては、 α 、 ω -ジオレフィン、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、多価アルコールポリ(メタ)アクリレートが好ましく、特に、R¹基含有単量体との共重合性が高いことからジビニルベンゼンまたは多価アルコールポリ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0038】ここで多価アルコールとしては、ポリヒドロキシ化合物、ポリヒドロキシ化合物の変性体が挙げられる。また、多価アルコールは、アルキレンオキシドの開環重合体であってもよい。アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが好ましい。

【0039】また、脂肪族炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、または芳香族炭化水素基が重合性単量体

(a²)中に存在する場合には、該基中の水素原子の1個以上が置換基に置換されていてもよい。置換基としては、反応性基、アルキル基等が挙げられる。反応性基としては、エポキシ基、水酸基、カルバモイル基、アミノ基、ブロック化されたイソシアネート基、アルコキシシリル基、ヒドロキシメチルアミノ基、アルコキシメチルアミノ基、またはアジリジニル基等が挙げられる。反応性基が存在すると、基材と共重合体(A)との接着性が改善され、洗濯やドライクリーニング中の組成物の脱落を防止され、本発明の効果が長期に発揮されうる利点がある。重合性不飽和基としては、ビニル基、または(メタ)アクリロイル基が好ましい。

【0040】重合性単量体(a²)としては、その一部または全部が、脂肪族炭化水素基と重合性不飽和基とを有する重合性単量体および/またはハロゲン化エチレンであることが好ましい。脂肪族炭化水素基と重合性不飽和基とを有する重合性単量体としては、アルキル(メタ)アクリレートまたはシクロアルキル(メタ)アクリレートが好ましい。アルキル(メタ)アクリレートとしては2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、t-ブ

チル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、またはn-ブチル(メタ)アクリレート等が好ましい。またシクロアルキル(メタ)アクリレートとしては、シクロヘキシル(メタ)アクリレートが好ましい。ハロゲン化エチレンとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレンが好ましい。

【0041】さらに、上記以外の重合性単量体(a²)の例としては、(メタ)アクリルアミド類、ビニルアルキルエーテル類、ビニルエステル類、フマレート、マレエート等が挙げられる。重合性単量体(a²)の種類は、1種のみであっても2種以上であってもよい。共重合体中の重合性単量体(a²)の重合単位の割合は、共重合体中に20~50質量%が好ましい。共重合体(A)の量は、後述する水系媒体(C)に対して1~50質量%であるのが好ましい。該量は使用目的や組成物の調製形態によって適宜変更できる。

【0042】本発明の水系撥水撥油剤組成物は、共重合体(A)とともに界面活性剤(B)を含むのが好ましい。界面活性剤(B)は、動的表面張力に特に影響する成分であり、界面活性剤(b)の種類、性質(特に、親水性親油性バランス値(HLB値))、他の成分との組み合わせ、は動的表面張力を顕著に変化させる。界面活性剤(B)は、その一部または全部がノニオン性界面活性剤であるのが好ましく、ノニオン性界面活性剤のみであるか、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤からなるのが好ましい。

【0043】さらに、ノニオン性界面活性剤として、高HLB値を有するノニオン性界面活性剤を用いた場合には、動的表面張力の低下を防ぐことからHLB値が14.0~18.0であるものが好ましく、特に15.0~17.5であるものが好ましい。

【0044】ノニオン性界面活性剤としては、下記界面活性剤(b¹)~(b⁶)から選ばれる1種以上の界面活性剤であるのが好ましく、特に界面活性剤(b¹)からなるのが好ましい。また、カチオン性界面活性剤としては下記カチオン性界面活性剤(b⁷)が好ましい。以下、界面活性剤を順に説明する。

【0045】界面活性剤(b¹)は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテルからなるノニオン性界面活性剤である。

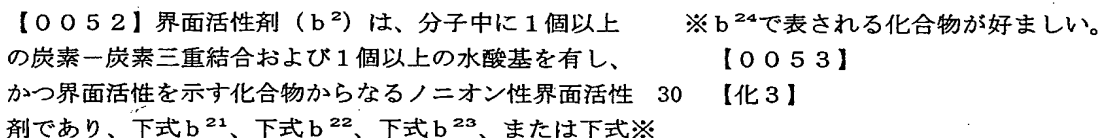
【0046】界面活性剤(b¹)におけるアルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基は、それぞれ炭素数4~26であるのが好ましい。また、アルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基は、それぞれ、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。分岐構造である場合には、2級アルキル基、2級アルケニル基、または2級アルカポリエニル基が好ましい。アル

*式b¹¹中のオキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

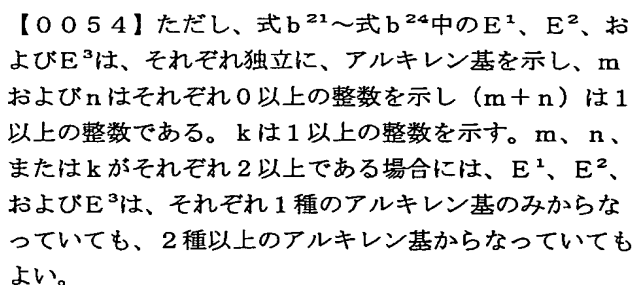
【0049】 $R^{11}O[CH_2CH(CH_3)O]_g-(CH_2CH_2O)_sH$ ・・・式b¹¹式b¹¹中のR¹¹は、直鎖構造または分岐構造のいずれであってもよい。sは10～30の整数が好ましく、gは0～10の整数が好ましい。sが4以下、またはgが21以上となると、水に難溶性となり、水系媒体(C)中に均一に溶解しにくくなるおそれがある。また、sが51以上となると親水性が高くなり、撥水性を低下させるおそれがある。

【0050】化合物(式b¹¹)の具体例としては下記化合物が挙げられる。ただし、下式においてsおよびgは、上記と同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。また、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

【化2】



剤であり、下式 b^{21} 、下式 b^{22} 、下式 b^{23} 、または下式※



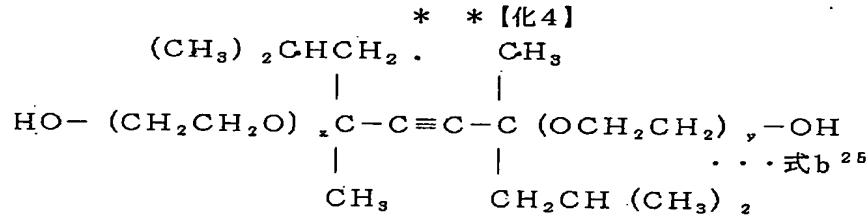
【0055】 $R^{12} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を示す。アルキル基は炭素数1～12のアルキル基が好ましく、特に炭素数6～12のアルキル基が好ましい。これらの基の具体例としては、メチル

基、エチル基、プロピル基、ブチル基、およびイソブチル基などが挙げられる。

【0056】また、オキシアルキレン部分としては、オキシエチレン部分、オキシプロピレン部分、またはオキシエチレン部分とオキシプロピレン部分の両方からなるのが好ましい。また界面活性剤 (b²) 中のオキシアルキレン基の個数は、1～50が好ましい。

【0057】さらに、界面活性剤 (b²) としては、下式 b²⁶ で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。ただし、式 b²⁶ 中の x および y はそれぞれ 0 以上の整数を示す。ノニオン性界面活性剤 (式 b²⁶) は 1 種単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

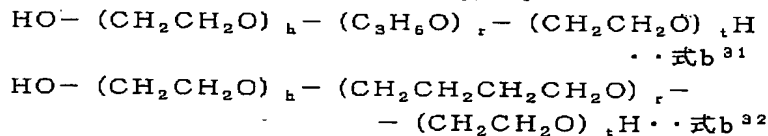
【0058】



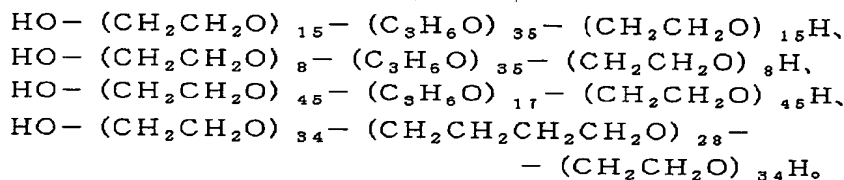
【0059】ノニオン性界面活性剤 (式 b^{25}) としては、 x と y との和の平均が 10 であるノニオン性界面活性剤、 x が 0 でありかつ y が 0 であるノニオン性界面活性剤、または式 b^{25} の x と y との和の平均が 1.3 であるノニオン性界面活性剤が好ましい。

【0060】界面活性剤 (b^3) は、オキシエチレンが 2 個以上連続して連なったポリオキシエチレン部分と、炭素数 3 以上のオキシアルキレンが 2 個以上連続して連なった部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤 (b^3) における炭素数 3 以上のオキシアルキレンとしては、オキシテトラメチレンおよび/またはオキシプロピレンが好ましい。

※20 【化5】



【0063】さらに界面活性剤 (b^3) としては下記のノニオン性界面活性剤が好ましい。ここで $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 部分は、上記と同じ意味を示す。

★ 【0064】
【化6】

【0065】界面活性剤 (b^4) は、分子中にアミノオキシド部分を有するノニオン性界面活性剤であり、下式 b^{41} で表される化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。

(R¹⁸) (R¹⁹) (R²⁰) N (→O) ... 式 b^{41}

式 b^{41} 中の R¹⁸、R¹⁹、および R²⁰ は、それぞれ独立に 1 価炭化水素基を示す。分子中にアミノオキシド部分

(N→O) を有する界面活性剤は、カチオン性界面活性剤に分類されることもあるが、本発明においては、ノニオン性界面活性剤として扱う。該界面活性剤は、1 種であっても 2 種以上であってもよい。界面活性剤 (b^4) としては、特に下式 b^{42} で表されるノニオン性界面活性剤が、重合体の分散安定性を向上させることから好ましい。

(R²¹) (CH₃)₂N (→O) ... 式 b^{42}

式 b^{42} 中の R²¹ は、炭素数 6~22 のアルキル基、炭素

※【0061】界面活性剤 (b^3) としては、下式 b^{31} または下式 b^{32} で表される化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。なお式 b^{31} および式 b^{32} 中の h は 0~200 の整数、 r は 2~100 の整数、 t は 0~200 の整数を示し、 h が 0 である場合には t は 2 以上の整数、 t が 0 である場合には h は 2 以上の整数である。また、式 b^{31} 中の $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 部分は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ であっても、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であっても、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ と $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ とが混在していてもよい。また、下式中のポリオキシアルキレン部分は、ブロック状に連結している。

【0062】

数 6~22 のアルケニル基、アルキル基 (炭素数 6~22) が結合したフェニル基、またはアルケニル基 (炭素数 6~22) が結合したフェニル基を示し、炭素数 8~22 のアルキル基または炭素数 8~22 のアルケニル基が好ましい。

【0066】ノニオン性界面活性剤 (式 b^{42}) の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。[H(CH₂)₁₂](CH₃)₂N (→O)、[H(CH₂)₁₄](CH₃)₂N (→O)、[H(CH₂)₁₆](CH₃)₂N (→O)、[H(CH₂)₁₈](CH₃)₂N (→O)。

【0067】界面活性剤 (b^5) は、ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルからなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤 (b^5) における置換フェニル基としては、1 価炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基、

またはビニルフェニル基で置換されたフェニル基がより好ましい。

【0068】界面活性剤 (b^6) としては、ポリオキシエチレンモノ (アルキルフェニル) エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ (アルケニルフェニル) エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ (アルキルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (アルケニルフェニル) エーテル、またはポリオキシエチレンモノ [(アルキル) (ビニルフェニル) フェニル] エーテルが好ましい。

【0069】ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの具体例としては、ポリオキシエチレンモノ (ノニルフェニル) エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ (ノニルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (オクチルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (9-オクタデセニルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ [(ノニル) (ビニルフェニル) フェニル] エーテル、ポリオキシエチレンモノ [(9-オクタデセニル) (ビ

ニルフェニル) フェニル] エーテル等が挙げられる。 *

ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} ：それぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1~22のアルキル基、アルケニル基、または末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基。ただし、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、および R^{25} は同時に水素原子にはならない。

$[X^{10}]^-$ ：1価アニオン。 $[X^{10}]^-$ は、塩素イオン、エチル硫酸イオン、酢酸イオンが好ましい。

【0073】式 b^7 で表される化合物としては、(テトラN-置換)アンモニウム塩、(モノN-置換またはジN-置換)ポリオキシエチレンアンモニウム塩が好ましい。式 b^7 で表される化合物の具体例としては、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、(オクタデシル) (ジメチル) (エチル) アンモニウムエチル硫酸塩、(長鎖アルキル) メチル (ポリオキシエチレン) アンモニウムクロリド、ジ (牛脂アルキル) ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルココナッツアミン酢酸塩等が挙げられる。

【0074】本発明の組成物が、界面活性剤 (b^1) ~ (b^7) 以外の界面活性剤 (以下、他の界面活性剤という) を含む場合の該他の界面活性剤としては、芳香族性の基を含まない構造の界面活性剤が好ましく、ノニオン系、または、カチオン系、のものを採用するのが好ましい。また、これらを適宜併用してもよい。

【0075】他の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンモノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンモノアルキルカルボン酸エステル、ソルビタンエステル、ショ糖エステルなどのノニオン系界面活性剤や、アルキル

*【0070】界面活性剤 (b^6) はポリオール of 脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤 (b^6) におけるポリオールとしては、ポリエチレングリコール、デカグリセリン、ポリエチレングリコールと (ポリエチレングリコール以外の) ポリオールとのエーテル等が挙げられる。

【0071】界面活性剤 (b^6) としては、オクタデカン酸とポリエチレングリコールとの1:1 (モル比) エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルと、オレイン酸との1:4 (モル比) エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オクタデカン酸との1:1 (モル比) エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとオレイン酸との1:1 (モル比) エステル、ドデカン酸とソルビタンとの1:1 (モル比) エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの (1または2) : 1 (モル比) エステル、オクタデカン酸とデカグリセリンとの (1または2) : 1 (モル比) エステルが挙げられる。

【0072】界面活性剤 (b^7) とは、下式 b^7 で表される化合物からなるカチオン性界面活性剤である。

スルホン酸とその塩、アルキルベンゼンスルホン酸とその塩、アルキルカルボン酸とその塩、アルコキシポリオキシエチレンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤、またはベタイン型もしくはコリン、エタノールアミン等のリン酸エステル型などの両性系界面活性剤等が好ましい。

【0076】界面活性剤 (B) 量は、共重合体 (A) に対して0.5~20質量%とするのが好ましく、特に1~10質量%とするのが特に動的表面張力、撥水撥油性および分散安定性の点から好ましい。

【0077】本発明における共重合体 (A) は、水系媒体 (C) 中で、界面活性剤の存在下に R^* 基含有単量体を乳化重合法または分散重合法により重合させる方法、または、溶液中で重合させる方法により製造するのが好ましく、特に前者の方法で実施するのが好ましく、前者の方法で得た反応生成物をそのまま本発明の組成物とするのが好ましい。一方、後者の方法で重合を行った場合には、重合反応の生成物から溶剤を除去した後に、共重合体 (A) を水系媒体 (C) 中に分散させるのが好ましい。

【0078】重合反応は重合開始剤の作用のもとに実施するのが好ましい。重合開始剤は、水溶性重合開始剤または油溶性重合開始剤が好ましく、アゾ系、過酸化物質系、レドックス系等の汎用の開始剤が採用され、重合温度に応じて適宜変更しうる。重合開始剤としては、水溶性の重合開始剤が好ましく、特にアゾ系化合物の塩からなる水溶性重合開始剤が好ましい。重合温度は特に限定されず20~150℃が好ましい。

【0079】重合反応においては、分子量を制御する目的で、連鎖移動剤を含ませてもよい。連鎖移動剤としては芳香族系化合物またはメルカプタン化合物からなる連鎖移動剤が好ましく、特にアルキルメルカプタンが好ましい。連鎖移動剤の具体例としては、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、または $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ (ただし *Ph* はフェニル基) が好ましい。

【0080】組成物の調製時の界面活性剤 (B) の添加時期は限定されず、重合前に添加しても、重合後に添加してもよく、重合前と重合後に添加してもよい。重合反応においては、重合開始前に、重合性単量体、界面活性剤 (B)、および水系媒体 (C) を、ホモミキサまたは高圧乳化機等に付してこれらを分散させておく (以下、前分散ともいう) のが好ましい。前分散させておくことにより共重合体 (A) の収率および組成物の安定性が向上する利点がある。

【0081】本発明の水系水撥油剤組成物には、他の添加成分、たとえば、他の撥水剤、他の撥油剤、架橋剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤または防シワ剤等を適宜添加併用できる。本発明の水系水撥油剤組成物は、基材の種類に応じて、任意の方法で基材品に処理される。処理方法としては、連続浸漬塗布等の被覆加工方法が挙げられる。また処理後には乾燥を行うのが好ましい。

【0082】本発明の組成物により処理される基材としては、繊維、繊維織物、繊維編物、紙、木、皮革などが挙げられ、繊維、繊維織物、繊維編物が好ましい。繊維の例としては、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維が挙げられる。

【0083】

【実施例】以下に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されない。

【0084】[動的表面張力の測定方法] 協和界面科学社製、自動・動的表面張力計 (BP-D3型) を用い、25℃において気泡発生間隔を1000ミリ秒/気泡発生間隔としたときの動的表面張力を最大泡圧法 (差圧法) により測定した。

【0085】すなわち、下記でイオン交換水で固形分濃度が1.0質量%となるように希釈後の分散液を、装置付属のガラス製円筒容器 (直径60mm、深さ60mm) に80gとり、BP-D3型装置にセットし、乾燥空気を気泡発生用ガスとして [Dynamic Surface Tension Measurement] モードで自動測定し、25℃で1000ミリ秒/気泡発生間隔としたときの動的表面張力を得た。

【0086】[例1 (実施例)] 攪拌翼を備えた1リッ

トルのガラス反応容器に、ペルフルオロアルキルエチルアクリレート [$\text{F}(\text{CF}_2)_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 。ただし、*m* が6、8、10、12、14、16である化合物の混合物であり、*m* の平均は9である。以下FAと記す。] 168g、マレイン酸ジオクチル 12.0g、2-エチルヘキシルアクリレート 12.0g、N-メチロールアクリルアミド 4.8g、*n*-ドデシルメルカプタン 0.7g、ノニオン性界面活性剤 (ポリオキシエチレンモノ (9-オクタデセニル) エーテル、青木油脂社製商品名: BLAUNONEN-1540)、カチオン性界面活性剤 (アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ライオン社製商品名: アーカード18-63) 1.5g、イオン交換水 335g、ジプロピレングリコール 108g を入れ、50℃で30分間攪拌した後、高圧ホモジナイザ (APV社製乳化機) を用いて、 $1.96 \times 10^7 \text{ Pa}$ で乳化し、乳化液を得た。

【0087】この乳化液を1リットルのステンレス製オートクレーブに入れ、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) ・2塩酸塩 (和光純薬社製アゾ系開始剤商品名: V-50) 1.7gを加えた。つぎに窒素置換した後に、塩化ビニルを43.2g加えた後、55℃に昇温後、15時間重合させた。固形分33.8質量%の重合体粒子を含む水分散液 (以下、分散液X¹とよぶ。) 630gを得た。得られた水分散液を固形分濃度が1.0質量%となるようにイオン交換水で希釈した。希釈後の分散液X¹の動的表面張力は65ミリN/mであった。

【0088】[例2 (実施例)] 攪拌翼を備えた1リットルのガラス反応容器に、FAの168g、マレイン酸ジオクチル 12.0g、2-エチルヘキシルアクリレート 12.0g、N-メチロールアクリルアミド 4.8g、*n*-ドデシルメルカプタン 0.7g、ノニオン性界面活性剤 (ポリオキシエチレンモノ (9-オクタデセニル) エーテル、花王社製、商品名: エマルゲン430) の12.0g、ノニオン性界面活性剤 (炭素-炭素三重結合とポリオキシエチレン部分と水酸基とを有するノニオン型界面活性剤、日信化学工業社製商品名: サーフィノール485) 1.2g、イオン交換水 335g、ジプロピレングリコール 108g を入れ、50℃で30分間攪拌した後、高圧ホモジナイザ (APV社製乳化機) を用いて、 $1.96 \times 10^7 \text{ Pa}$ で乳化し、乳化液を得た。

【0089】この乳化液を1リットルのステンレス製オートクレーブに入れ、V-50の1.7gを加えた。つぎに窒素置換した後に、塩化ビニルを43.2g加えた後、55℃に昇温後、15時間重合させて固形分濃度が33.8質量%の水分散液 (以下、分散液X²とよぶ。) 630gを得た。得られた分散液X²を固形分濃度が1.0質量%となるようにイオン交換水で希釈した。希釈後の分散液X²の動的表面張力は59ミリN/

mであった。

【0090】〔例3（実施例）〕攪拌翼を備えた1リットルのガラス反応容器に、FAの168g、N-メチロールアクリルアミド4.8g、2-エチルヘキシルアクリレート9.6g、n-ドデシルメルカプタン0.7g、ノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンモノオクタデシルエーテル、青木油脂工業社製商品名：SR-730）13.2gとアーカード18-63の1.5g、イオン交換水335g、ジプロピレングリコール108gを入れ、50℃で30分間攪拌した後、高圧ホモジナイザ（APV社製乳化機）を用いて、 1.96×10^7 Paで乳化し、乳化液を得た。

【0091】この乳化液を1リットルのステンレス製オートクレープに入れ、V-50の1.7gを加えた。つぎに窒素置換した後に塩化ビニリデン57.6gを入れ、55℃に昇温後、10時間重合させて固形分濃度が34.1質量%の水分散液（以下、分散液X³とよぶ。）635gを得た。得られた分散液X³を固形分濃度が1.0質量%となるようにイオン交換水で希釈した。希釈後の分散液X³の動的表面張力は60ミリN/mであった。

【0092】〔例4（比較例）〕攪拌翼を備えた1リットルのガラス反応容器に、FAの168g、マレイン酸ジオクチル12.0g、2-エチルヘキシルアクリレート12.0g、N-メチロールアクリルアミド4.8g、n-ドデシルメルカプタン0.7g、ノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンモノニルフェニルエーテル、花王社製商品名：エマルゲン913）を13.2g、アーカード18-63の1.5g、イオン交換水335g、ジプロピレングリコール108gを入れ、50℃で30分間攪拌した後、高圧ホモジナイザ（APV社製乳化機）を用いて、 1.96×10^7 Paで乳化し、乳化液を得た。

【0093】この乳化液を1リットルのステンレス製オートクレープに入れ、V-50の1.7gを加えた。つぎに窒素置換した後に、塩化ビニルを43.2g加えた後、55℃に昇温後、15時間重合させて固形分濃度が33.3質量%の水分散液（以下、分散液X⁴とよぶ。）620gを得た。分散液X⁴を固形分濃度が1.0質量%となるようにイオン交換水で希釈した。希釈後の分散液X⁴の動的表面張力は52ミリN/mであった。

【0094】〔例5（比較例）〕攪拌翼を備えた1リットルのガラス反応容器に、FAの168g、N-メチロールアクリルアミド4.8g、2-エチルヘキシルアクリレート9.6g、n-ドデシルメルカプタン0.7g、ノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンモノオクチルフェニルエーテル、日本油脂社製商品名：ノニオンHS-210）4.8gとノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンモノオクチルフェニルエーテル、日本

油脂社製商品名：HS-215）3.5g、アーカード18-63の1.5g、イオン交換水335g、ジプロピレングリコール108gを入れ、50℃で30分間攪拌した後、高圧ホモジナイザ（APV社製乳化機）を用いて、 1.96×10^7 Paで乳化し、乳化液を得た。

【0095】この乳化液を1リットルのステンレス製オートクレープに入れ、V-50の1.7gを加えた。つぎに窒素置換した後に塩化ビニリデン57.6gを入れ、55℃に昇温後、10時間重合させて固形分濃度が34.0質量%の水分散液（以下、分散液X⁵とよぶ。）633gを得た。得られた分散液X⁵を固形分濃度が1.0質量%となるようにイオン交換水で希釈した。希釈後の分散液X⁵の動的表面張力は50ミリN/mであった。

【0096】〔例6（比較例）〕攪拌翼を備えた1リットルのガラス反応容器に、FAの168g、マレイン酸ジオクチル12.0g、2-エチルヘキシルアクリレート12.0g、N-メチロールアクリルアミド4.8g、n-ドデシルメルカプタン0.7g、ノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレン2級アルキルエーテル、日本サーファクタント社製商品名：BT-12）を10.8g、炭素-炭素三重結合とポリオキシエチレン部分と水酸基とを有するノニオン性界面活性剤（日信化学工業社製商品名：オルフィンE-1010）の2.4g、イオン交換水335g、ジプロピレングリコール108gを入れ、50℃で30分間攪拌した後、高圧ホモジナイザ（APV社製乳化機）を用いて、 1.96×10^7 Paで乳化し、乳化液を得た。

【0097】この乳化液を1リットルのステンレス製オートクレープに入れ、V-50の1.7gを加えた。つぎに窒素置換した後に、塩化ビニルを43.2gを加えた後、55℃に昇温後、15時間重合させて固形分濃度が33.8質量%の水分散液（以下、水分散液X⁶とよぶ。）625gを得た。得られた水分散液X⁶を固形分濃度が1.0%となるようにイオン交換水で希釈した。希釈後の水分散液X⁶の動的表面張力は48ミリN/mであった。

【0098】〔撥水撥油性／接着剥離強度試験布調製〕例1～6で得た分散液（X¹～X⁶）を固形分濃度が20質量%となるようにイオン交換水で希釈した。このラテックス希釈液7.5gに、イオン交換水141.5g、メラミン樹脂（住友化学工業社製、商品名スミテックスレジンM3）0.5g、触媒（住友化学工業社製、商品名：スミテックスアクセラレーターACX）0.5gを加えてラテックス処理液を得た。

【0099】試験布は、ナイロンタフタ布を用い、ラテックス処理液に1回浸漬後、2本のゴムローラで1回布を絞ってウェットピックアップを25質量%とした。ついで110℃で90秒間乾燥し、さらに170℃で60秒間熱処理した。得られた試験布について以下の方法で

評価した。また、試験布の耐久試験（HL20と記す）は、JIS-L 0217別表103の水洗い法にて洗、濯を20回繰り返す、風乾後性能評価を行った。結果を表3に示す。

【0100】〔撥水性の評価〕JIS-L 1092のスプレー試験により行い、表1に示す撥水性ナンバーで*

*表した。

〔撥油性の評価〕AATCC-TM118-1966により行い、表2に示す撥油性ナンバーで表した。

【0101】

【表1】

撥水性ナンバー	状 態
100	表面に付着湿潤がないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

【0102】

※ ※【表2】

撥油性 ナンバー	試験溶液	25℃での表面張力 (単位: $\times 10^{-5} \text{N/cm}$)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	メジール65部/ n-ヘキサデカン35部	29.6
1	メジール	31.2
0	1におよばないもの	—

【0103】〔接着剥離強度の評価〕上記で得た試験布を用い、170℃、 $1.47 \times 10^7 \text{Pa}$ の条件でカレンダー加工を行い、ドクターナイフを用いてカレンダー加工面に対してウレタン樹脂液のコーティング加工を行った。樹脂加工液はウレタン樹脂のレザミンME3412LP（大日精化社製）100部、メチルエチルケトン25部、ジメチルホルムアミド25部からなる。この布を風乾後、150℃で2分間キュアを行った。つづいてこのコーティング面にホットメルトテープ（サン化成社製MELCOテープ）をハリロントランスファーHT-130型ホットプレス機にて $1.76 \times 10^7 \text{Pa}$ 、1

50℃、30秒間の条件で接着した。接着後72時間室温にてエージングを行った。

【0104】接着剥離強度の測定は下記条件で引張試験機（Autograph）にて（N/2.5cm）で3回測定し、JIS-L10895.10による計算を行った。接着剥離強度測定条件は、つかみ間隔を2.5cm、剥離距離を5cm、剥離速度を10メートル/分に設定した。

【0105】

【表3】

例	動的表面張力 (ミリN/m)	初期 撥油性／撥水性	HL20 撥油性／撥水性	接着剥離強度 (N/2.5cm)
X ¹	65	6/100	2/80+	240
X ²	59	6/100	2/80	205
X ³	60	6/100	2/70+	231
X ⁴	52	6/100	2/80	162
X ⁵	50	6/100	2/80	176
X ⁶	48	6/100	2/70	178

【0106】

【発明の効果】本発明の水系撥水撥油剤組成物は、撥水撥油性能とその耐久性に優れるとともに、剥離強度値が大きい、すなわち、樹脂コーティングがしやすく、テープやワッペン等の接着強度に優れた処理物表面を形成し

うる優れた水系撥水撥油剤組成物である。したがって、本発明の組成物で処理して得た処理物は、他の機能の付与や、意匠性の付与により応用を広げうる、優れた処理物である。